

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09171827

PUBLICATION DATE : 30-06-97

APPLICATION DATE : 21-12-95

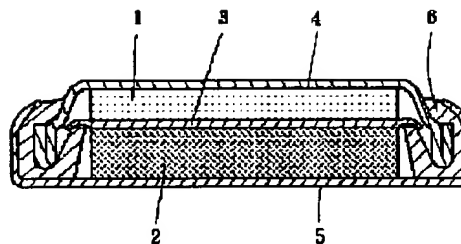
APPLICATION NUMBER : 07350114

APPLICANT : SONY CORP;

INVENTOR : HIKUMA KOICHIRO;

INT.CL. : H01M 4/58 C01B 25/45 H01M 4/02  
H01M 10/40

TITLE : POSITIVE ELECTRODE ACTIVE  
MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY  
BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY  
BATTERY USING SAME



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery excellent in both battery characteristic and economic property by using a composite phosphor salt of lithium and iron as positive electrode active material.

SOLUTION: This lithium secondary battery has a negative electrode formed of a material capable of electrochemically and reversibly absorbing and releasing lithium, a positive electrode, and an electrolytic solution in which an electrolyte is dissolved in a nonaqueous solvent. As the active material of the positive electrode,  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{PO}_4$  (in the formula,  $0 < x \leq 1.0$ ) is used. In the formation of the positive electrode, a known conductive agent or binder can be added. This battery is never particularly limited for battery shape, and can be made into various shapes such as cylinder, square, coin and button.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-171827

(43)公開日 平成9年(1997)6月30日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M	4/58
C 0 1 B	25/45		C 0 1 B	25/45
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02
	10/40			10/40
				C
				Z

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-350114

(22)出願日 平成7年(1995)12月21日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 日隈 弘一郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74)代理人 弁理士 田治米 登 (外1名)

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質及びそれを用いるリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 リチウム二次電池に良好な電池特性を実現でき且つ低コストで製造可能な新たなリチウム含有正極活物質と、それを使用した優れた電池特性と経済性を有するリチウム二次電池とを提供する。

【解決手段】 リチウムを電気化学的且つ可逆的に吸収及び放出できる材料からなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解されている電解液とを備えたリチウム二次電池において、正極の活物質として組成式  $\text{Li}_x\text{Fe}_z\text{PO}_4$  (式中、 $0 < x \leq 1$ 、 $0$ ) で表されるリチウム鉄複合リン酸塩を使用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{PO}_4$ （式中、 $0 < x \leq 1.0$ ）で表されるリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】 リチウムを電気化学的且つ可逆的に吸収及び放出できる材料からなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解されている電解液とを備えたリチウム二次電池において、正極が組成式 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{PO}_4$ （式中、 $0 < x \leq 1.0$ ）で表される正極活物質を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に優れた電池特性を実現でき且つ低コストのリチウム二次電池用正極活物質及びそれをを用いたリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年の電子機器の小型軽量化、ポータブル化にともない、軽量で高容量の二次電池が求められるようになっており、その開発が進められている。その中でも、リチウム二次電池は、従来から使用されているニッケル-カドミウム二次電池や鉛二次電池に比較して、軽量であり、エネルギー密度が高く、また、毒性の高いカドミウムや鉛などの汚染物質を含まないために低公害の電池を実現できるために活発に研究が進められている。

【0003】ところで、リチウム二次電池の製造する場合、正極活物質あるいは負極活物質のどちらか一方又は両方に、電気化学的に放出可能なリチウムを金属状態あるいは化合物の状態として含有させておく必要がある。

【0004】負極活物質にリチウムを含むリチウム二次電池の例としては、負極にリチウム金属をそのまま用いるリチウム金属二次電池が知られている。この電池においては正極として、通常、リチウムを含有しない酸化バナジウム、硫化モリブデン等が用いられている。このようなリチウム金属二次電池は、充電する際に負極にリチウム金属の偏析が生じ、内部短絡を生じ易く、サイクル寿命が短い等の問題を含んでいる。また、リチウム金属の偏析を防止するために、負極にアルミニウムとリチウムの合金を用いることも行われているが、リチウムの吸収、放出の繰り返しに伴って合金構造が崩壊し、サイクル寿命が短いという問題がある。

【0005】一方、正極活物質にリチウムを含むリチウム二次電池の例としては、放電電圧を高め、サイクル特性も向上させることのできる $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiNiO}_2$ などのリチウムと遷移金属との複合酸化物（以下、リチウム複合酸化物と略称する。）を正極活物質として使用するリチウムイオン二次電池が知られている。この電池においては、負極にリチウム金属を用いずに、リチウムを電気化学的且つ可逆的に吸収、放出できる炭素質材料を負極としているために、リチウム金属の偏析による内

部短絡等の問題がなく、更にリチウム金属に近い卑電位において大量のリチウムイオンを可逆的に吸収、放出できるように高エネルギー密度でサイクル寿命の長いリチウム二次電池となる。従って、現在ではリチウムイオン二次電池の方が主流となっている。

【0006】なお、リチウム金属二次電池の充放電特性やサイクル特性を向上させるために、その正極活物質として、リチウムイオン二次電池において使用されているリチウム複合酸化物を使用することも試みられている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、 $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiNiO}_2$ などのリチウム複合酸化物は製造コストが高く、リチウム二次電池（リチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池等）の製造コストの低減の障害となっていた。

【0008】本発明は、以上の従来の技術の問題点を解決しようとするものであり、リチウム二次電池に良好な電池特性（充放電特性等）を実現でき且つ低コストで製造可能な新たなリチウム含有正極活物質を提供し、及びそれを使用して優れた電池特性と経済性を有するリチウム二次電池を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、正極活物質としてリチウムと鉄との複合リン塩を使用することにより上述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】即ち、本発明は、組成式 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{PO}_4$ （式中、 $0 < x \leq 1.0$ ）で表されるリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0011】また、本発明は、リチウムを電気化学的且つ可逆的に吸収及び放出できる材料からなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解されている電解液とを備えたリチウム二次電池において、正極が組成式 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{PO}_4$ （式中、 $0 < x \leq 1.0$ ）で表される正極活物質を含むことを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

## 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、上述のようにリチウムと鉄との複合リン酸塩であり組成式 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{PO}_4$ （式中、 $0 < x \leq 1.0$ ）で表される。この組成式中の $\text{Li}$ は、電気化学的に放出することが可能であり且つ吸収も可逆的に可能となっている。また、コバルトなどの高価な金属を含有せず、後述するように簡便な操作により製造することができるので、従来のリチウム複合酸化物に比べ非常に低くなっている。従って、本発明の正極活物質は、比較的高電位の安定な作動電位を有し、しかも優れた放電特性やサイクル特性等の電池特性を有するリチウム二次電池を低コストで提供することを可能とする。

【0014】本発明のリチウム二次電池用正極活物質の組成式中の $x$ に関し、正極活物質中から可逆的に放出、吸収が可能な $Li$ の量は化学量論的に最大 $x=1.0$ である。従って、 $x$ の範囲は $0 < x \leq 1.0$ となるが、 $x$ の値は電池容量に比例するため、できる限り1に近い値が好ましく、少なくとも0.5以上（即ち $0.5 \leq x \leq 1.0$ ）であることがより好ましい。

【0015】本発明で正極活物質として使用する $Li_xFe_2PO_4$ は、種々の方法により製造することができるが、例えば、リン酸第一鉄とリン酸水素アンモニウムとリチウム炭酸塩とを混合して焼成することにより製造することができる。具体的には、リン酸第一鉄8水和物（ $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ）とリン酸水素アンモニウム（ $(NH_4)_2HPO_4$ ）と炭酸リチウム（ $Li_2CO_3$ ）とを、所定比率で混合した後に窒素雰囲気下で焼成することにより製造することができる。

【0016】次に、上述のリチウム二次電池用正極活物質を使用した本発明のリチウム二次電池について説明する。

【0017】本発明のリチウム二次電池は、リチウムを電気化学的且つ可逆的に吸収及び放出できる材料からなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解されている電解液とを備えており、その正極の活物質として $Li_xFe_2PO_4$ （式中、 $0 < x \leq 1.0$ ）を使用する。

【0018】なお、正極を構成するに際しては、公知の導電剤や結着剤等を添加することができる。

【0019】リチウムを電気化学的且つ可逆的に吸収及び放出できる材料からなる負極としては、リチウム金属；リチウム合金；アルミニウム金属等のリチウムと合金化可能金属；熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フuran樹脂等を適当な温度で焼成し、炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等の炭素質材料；チタン酸化物類、タングステン酸化物類、モリブデン酸化物類、ニオブ酸化物類、バナジウム酸化物類等の金属酸化物；硫化鉄、硫化モリブデン、硫化チタン等の金属カルコゲナイド；リチウム鉄窒化物等の金属窒化物などを挙げることができる。中でも、負極としては、リチウムのデンドライドを形成させない、従来のリチウムイオン二次電池において使用されている炭素質材料を好ましく使用することができる。

【0020】非水電解液としては、従来の非水系リチウム二次電池と同様のものを使用することができる。即ち、非水電解液の非水溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチrolakton、スルホラン、1,2ジメトキシエタン、1,2ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキサラン、プロピオン酸メチル、

酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧に安定な点からプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、又はジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネートを使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0021】また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 等を使用でき、このうち特に $LiPF_6$ や $LiBF_4$ を使用することが好ましい。

【0022】本発明の電池は、電池形状については特に限定されることはない。円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の種々の形状にすることができる。

【0023】以上説明したように、本発明のリチウム二次電池は、正極活物質として組成式 $Li_xFe_2PO_4$ （式中、 $0 < x \leq 1.0$ ）で表される化合物を使用するが、この正極活物質は工業的に容易に得られ、また、主たる構成元素が鉄であるため安価に得られるので、優れた経済性を有する。

【0024】更に、リチウム鉄複合リン酸塩である正極活物質を使用したリチウム二次電池は、正極活物質内に電気化学的に且つ可逆的に放出、吸収できるリチウムを含んでいるため、デンドライドを形成するような金属リチウムを用いずに、負極として炭素質材料等を使用してリチウムイオン二次電池に構成することができる。従って、サイクル寿命が長く、急速充電、低速放電も可能となる。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0026】実施例1

（正極活物質の合成）リン酸第一鉄8水和物（ $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ）とリン酸水素アンモニウム（ $(NH_4)_2HPO_4$ ）と炭酸リチウム（ $Li_2CO_3$ ）とを、モル比で2:2:3となるように混合し、窒素雰囲気下で800℃で20時間焼成することにより正極活物質として $Li_xFe_2PO_4$ （式中、 $x=1.0$ ）を調製した。この化合物の粉末X線（CuK $\alpha$ 線）回折パターンを図1に示す。

【0027】（正極の作製）得られた正極活物質80重量%、導電剤としてカーボンブラック15重量%及び結着剤としてフッ素樹脂粉末5重量%を乳鉢で十分に混合し、その混合物を直径16mmのアルミ網上にディスク状に加圧成型することにより正極板を作製した。

【0028】（リチウム二次電池の作製）図2のコイン型電池（外径20.0mm、厚さ2.5mm）を次によ

うに作製した。

【0029】リチウム圧延板を打ち抜いた負極1と、上述の正極板からなる正極2とを、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒（1：1（体積比））に $\text{LiPF}_6$ を1mol/lの割合で溶解させた電解液を含浸させたポリプロピレン不織布からなるセパレータ3を介し、それぞれ負極電池缶4及び正極電池缶5に収納し、封口ガスケット6をかしめることによりリチウム二次電池を作製した。

#### 【0030】実施例2

負極1として、カーボン（フリフリルアルコールを焼成して得られた難黒鉛化カーボン）とフッ素樹脂粉末を重量比9：1に混合し、この混合物を実施例1の正極の作製操作に準じて直径16mmのSUS網上にディスク状に加圧成形したものを使用する以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

#### 【0031】実施例3

負極1として、二酸化チタン粉末（ $\text{TiO}_2$ 、アナターゼ型）とカーボンとフッ素樹脂粉末とを重量比80：15：5で混合し、この混合物を実施例1の正極の作製操作に準じて直径16mmのSUS網上にディスク状に加圧成形したものを使用する以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0032】（電池特性試験）得られた各実施例の電池の放電特性を、定電流（0.5mA/cm<sub>2</sub>）で充放電させるという充放電サイクルを繰り返すことにより測定した。

【0033】実施例1の電池の充放電特性図を図3に示す。図3から、実施例1の電池が約3.5V～3.0V付近に平坦な作動電圧を有しており、可逆的に充放電が可能であり、安定した電池特性を有していることがわかる。

【0034】実施例2の電池の充放電特性を図4に示す。図4から、正極活物質中に電気化学的に且つ可逆的に放出、吸収が可能なリチウムが存在する実施例2の電池が、リチウムを含まないカーボン負極を用いているにも関わらず、いわゆるリチウムイオン二次電池タイプの電池として作動していることがわかる。

【0035】なお、実施例2の電池は、実施例1の電池

に比べて作動電圧が若干ではあるが、時間の経過に従って徐々に低下する特性を有している。これは、負極として結晶化度の低い難黒鉛化カーボンを使用したためと考えられる。グラファイトなどの結晶性の高い炭素質材料を負極として使用することにより、安定な放電特性を示すことが期待できる。

【0036】実施例3の電池の充放電特性を図5に示す。図5から、正極活物質中に電気化学的に且つ可逆的に放出、吸収が可能なリチウムが存在する実施例3の電池が、リチウムを含まない二酸化チタンを負極として使用しているためにリチウムイオン二次電池として作動していることがわかる。また、負極に用いた二酸化チタンはリチウム金属に対して約1.7Vの電極電位を示すため、それを $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{PO}_4$ と組み合わせて使用した実施例3の電池は、図5に示されるように、約1.8Vの安定した作動電圧を示した。

#### 【0037】

【発明の効果】本発明によれば、電池特性及び経済性の両面に優れたリチウム二次電池を得ることが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で調製した正極活物質の粉末X線回折パターン図である。

【図2】実施例で作製したリチウム二次電池の断面図である。

【図3】実施例1のリチウム二次電池の充放電特性図である。

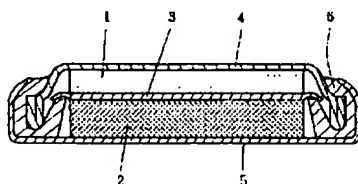
【図4】実施例2のリチウム二次電池の充放電特性図である。

【図5】実施例3のリチウム二次電池の充放電特性図である。

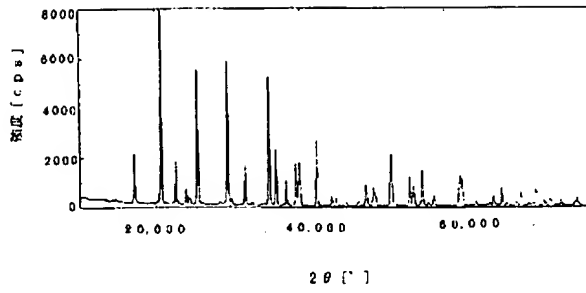
#### 【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 セパレータ
- 4 負極缶
- 5 正極缶
- 6 封口ガスケット

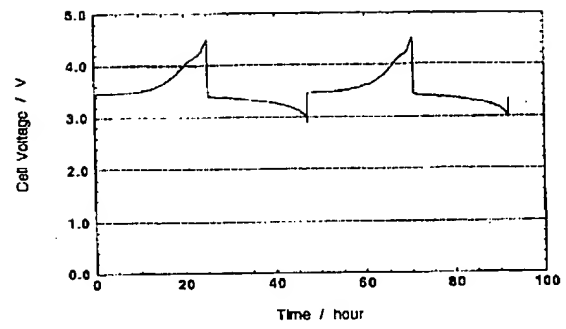
【図2】



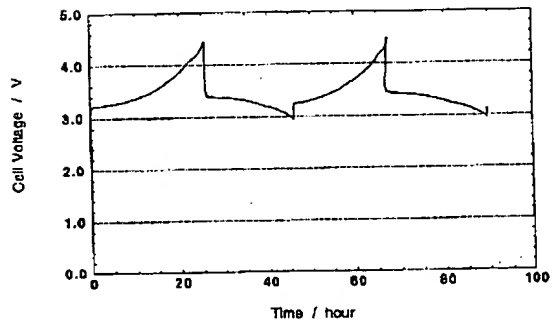
【図1】



【図3】



【図4】



【図5】

